

Применение оптических микрорезонаторов для измерения концентрации наночастиц в жидкости

А. Д. ИВАНОВ¹, К. Н. МИНЬКОВ^{1,2}, А. А. САМОЙЛЕНКО¹,

Д. Д. РУЖИЦКАЯ³, Г. Г. ЛЕВИН¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Москва, Россия

²Московский институт электроники и математики им. А.Н. Тихонова – Национальный
исследовательский университет высшей школы экономики, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: academi@ya.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований первичного измерительного преобразователя на основе оптических микрорезонаторов. Изучен процесс коллективного взаимодействия наночастиц, взвешенных в жидкости, с поверхностью адсорбционного сенсора.

Ключевые слова: сенсор, наночастицы, детектирование, микрорезонаторы, моды шепчущей галереи.

This paper consists experimental researches of a primary measuring transducer based on optical microresonators. The process of suspended nanoparticles collective interaction with the surface of an adsorption sensor was studied.

Key words: sensor, nanoparticle, detecting, microcavity, WGM.

В настоящее время оптические диэлектрические микрорезонаторы (ОДМР) с модами шепчущей галереи вызывают особый интерес у исследователей во всем мире [1–3]. Уникальные свойства таких резонаторов обусловлены высокой добротностью, которая может достигать значений 10^{11} [4] и позволяет использовать данный элемент в качестве первичного измерительного преобразователя высокочувствительного сенсора. С помощью подобных сенсоров можно детектировать оптические неоднородности вблизи поверхности ОДМР, измерять показатель преломления окружающей среды, температуру, влажность, давление или применять его

в качестве гироскопа [5–9]. Также существует возможность детектировать биологические объекты в жидкостях и применять данный первичный преобразователь для медицинской диагностики [10, 11].

В настоящей работе ОДМР использовали для детектирования наночастиц серебра в жидкой среде. Это актуально с точки зрения гигиенических нормативов, регламентирующих содержание наноматериалов в объектах окружающей среды, ГН 1.2.2633–10 «Гигиенические нормативы содержания приоритетных наноматериалов в объектах окружающей среды». Метод детектирования основан на адсорбции наночастиц на поверхности ОДМР, взаимодействии с выпадающим полем, в результате которого изменяется спектр пропускания ОДМР. Выпадающее поле – это электромагнитное поле, которое при полном внутреннем отражении проникает в среду с меньшим показателем преломления. В настоящее время известно три механизма детектирования: по сдвигу резонансной частоты [12]; по расщеплению моды [13]; по деградации добротности (уширению моды) [14]. Реализация этих методов возможна лишь при условии, что коэффициент преломления исследуемой среды меньше коэффициента преломления ОДМР. Как правило, в роли основной характеристики детекторов такого типа выступает предел обнаружения. Под пределом обнаружения понимается наименьшее количество аналита, которое может быть обнаружено с заданной доверительной вероятностью. Наименьший теоретический предел обнаружения имеет механизм деградации добротности [1]: при наибольшей чувствительности этого механизма можно обнаружить объекты размером от 10 нм.

Цель исследования – экспериментальное наблюдение коллективного взаимодействия взвешенных в водных растворах различных концентраций наночастиц с ОДМР и изучение процессов, протекающих на поверхности ОДМР.

Изготовление ОДМР. В данной работе применяли ОДМР в виде

микросфер диаметром 200–300 мкм, изготовленных методом термообработки. В первой серии экспериментов для изготовления ОДМР использовали стержни из высокочистого плавленого кварца марок KS-4V и КУВИ диаметром 10 мм и длиной 50 мм [15]. Затем, во второй серии экспериментов, сырьём служило оптоволокно. При производстве осуществляли кольцевой нагрев, позволяющий в процессе термической обработки варьировать диаметр ОДМР в интервале 100–300 мкм и обеспечивать необходимую симметричность микросфер и воспроизводимость их свойств.

В процессе изготовления для достижения высокой добротности ОДМР необходимо предохранять его поверхность от загрязнений и пыли. С этой целью над участком изготовления резонаторов устанавливали систему очистки воздуха. Чтобы обеспечить воспроизводимость характеристик ОДМР при производстве контролировали внешние условия – температуру, влажность и давление, а также количество частиц в воздухе. Диаметр микросфер оценивали с помощью микроскопа Leica DCM 3 D. Простота изготовления микросфер термическим методом позволяет в каждом эксперименте использовать новый ОДМР. При этом очистка поверхности ОДМР после осаждения частиц – довольно трудоёмкая процедура, как правило, связанная с уменьшением добротности резонатора. Таким образом, ОДМР является одноразовым первичным измерительным преобразователем.

Экспериментальная установка. Процесс осаждения частиц на поверхность ОДМР и регистрации изменения его спектральных характеристик исследовали с применением установки, схема которой представлена на рис. 1. В качестве источника возбуждающего излучения выступал перестраиваемый диодный лазер *ДЛ* с внешним резонатором EC DL6707R. Пучок излучения из лазера, проходя через изолятор Фарадея *ИФ*, попадал на делитель пучка *ДП*, а затем – в опорный интерферометр и измерительную кювету. Опорный кольцевой интерферометр *КИ* служил для наход-

дения по межмодовому расстоянию диапазона перестройки лазера по частоте. Это позволяло определять нагруженную добротность ОДМР в абсолютных единицах. В экспериментах в основном использовали ОДМР с добротностью $Q \approx 10^7 - 10^8$. Линза L фокусировала свет на внутреннюю поверхность треугольной призмы P , которая являлась элементом связи для ввода (вывода) излучения в ОДМР. Данный ОДМР располагали вблизи призмы с зазором порядка длины волны, зазор регулировался пьезоподачей. Излучение ОДМР попадало на фотодетектор $ФД1$, сигнал которого регистрировался осциллографом. Раствор с наночастицами подавался в кювету с помощью перистальтического насоса.

Результаты экспериментов. Исследования проводили с коллоидным раствором сферических наночастиц серебра. Изготовленный по методике Леопольда и Лендла [16] раствор с наночастицами размерами 10 и 100 нм стабилизировали поливинилпирролидоном и разводили до соответствующих концентраций в дистиллированной воде.

Перед экспериментами выполняли гидроксилирование поверхности ОДМР в дистиллированной воде в течение часа при комнатной температуре. Затем ОДМР помещали в измерительную кювету с дистиллированной водой, избегая его попадания на воздух. Далее устанавливали оптическую связь и возбуждали моду шепчущей галереи. В измерительную ячейку поступал коллоидный раствор, и в этот момент начиналась запись сигнала фотодетектора. Наблюдение за модой осуществляли в отражённом спектре ОДМР. На экране осциллографа в это время можно было наблюдать уширение резонансной кривой с одновременным сдвигом резонансной частоты.

Теоретическое описание процесса уширения моды в ОДМР описано в работе [14]. При контакте поля шепчущей галереи с единичными наночастицами энергия поля будет рассеиваться как во внешнюю среду, так и внутрь ОДМР. Основной вклад в деградацию добротности будет вносить

обратное рассеяние, в результате которого первоначальная мода вырождается и образуются две новые моды, которые распространяются навстречу друг другу [17]. Важно отметить, что потери в ОДМР будут различными для частиц, осевших в местах с разной интенсивностью поля шепчущей галереи. Тем не менее, для большого числа частиц при коллективном взаимодействии данным влиянием можно пренебречь.

Характерный вид процесса уширения резонанса во времени показан на рис. 2, *а*, его можно интерпретировать следующим образом. После подачи раствора с наночастицами в измерительную ячейку в момент времени $t=0$ частицы, находящиеся вблизи адсорбционных центров на поверхности ОДМР, могут закрепиться и занять данный центр. С течением времени большинство центров заполняется и поверхность ОДМР насыщается. В таком случае начальный линейный участок графика будет нести полезную информацию о скорости адсорбции частиц: скорость пропорциональна количеству частиц вблизи поверхности ОДМР.

Характерные экспериментальные кривые деградации добротности аппроксимировали, чтобы оценить скорость уширения резонансной кривой и описать динамику взаимодействия наночастиц с поверхностью ОДМР (результаты аппроксимации представлены на рис. 2, *б*). Изменение ширины линии резонанса описывается соотношением

$$\Delta\nu(t) = \Delta\nu_k(1 - Ke^{-t/\alpha}),$$

где $\Delta\nu$, $\Delta\nu_k$ – значения ширины линии до и после образования на поверхности ОДМР монослоя наночастиц; t – время эксперимента; K – коэффициент, характеризующий время начала наблюдений и начальную добротность, $K < 1$; α – время релаксации, зависящее от потерь на рассеяние и поглощение на поверхностных неоднородностях.

Критерием оптимальности подбора кривой аппроксимации может служить скорректированный коэффициент детерминации R . Близость данного коэффициента к единице отражает оптимальный выбор функции ап-

проксимации. В рассматриваемом случае для кривой на рис. 2, *а* коэффициент $R = 0,976$, а кривая на рис. 2, *б* характеризует разброс экспериментальных значений относительно линии аппроксимации. В экспериментах характерное время релаксации $\alpha=40$ мин. Для получения скорости уширения кривой вычисляли производную начального участка этой кривой. Важно отметить, что даже при низких концентрациях C наночастиц можно рассчитать производную в течение первых 8 минут записи сигнала (при $t<8$ мин). За начальную точку отсчёта времени эксперимента принимали момент отклонения показаний ширины линии $\Delta\nu$ от нулевой отметки практически одновременно с попаданием коллоидного раствора в измерительную кювету.

Используемую аттестованную смесь контролировали следующим образом. Размер наночастиц измеряли анализатором Malvern Zetasizer Nano ZS. Массовую концентрацию серебра определяли атомно-абсорбционным спектрометром с электрической атомизацией «Квант.Z», а также спектрофотометром-флуориметром СФФ-2 «Флуоран». Спектры плазмонного резонанса обрабатывали на основании данных работы [18].

На рис. 3 приведена градуировочная характеристика ОДМР для наночастиц серебра в воде. По оси ординат отложена скорость $d\Delta\nu/dt$ уширения моды, а по оси абсцисс – концентрация C наночастиц. Исследовали динамику осаждения наночастиц диаметрами 10 и 100 нм. Разную скорость осаждения наночастиц различных размеров при их одинаковой концентрации можно объяснить различием коэффициента диффузии, который описывается соотношением Стокса–Эйнштейна [19]. Указанное соотношение описывает различие скоростей движения частиц в жидкости при определённой температуре. Стандартное отклонение результатов измерений наночастиц диаметром 10 нм не превышало 15 %. Однако в ряде случаев при концентрации данных частиц $C=0,5$ ppm разброс результатов составил 100 %. Причиной такого разброса результатов измерений может быть вариация объёма моды шепчущей галереи в различных экземплярах

ОДМР, определяющая активную площадь взаимодействия с частицами. Также на погрешность измерений влияет степень подготовки поверхности, связанная с гидроксилированием поверхности резонатора.

Заключение. При использовании механизма уширения моды в процессе коллективного взаимодействия (осаждения) частиц на скорость уширения моды будет влиять размер и концентрация частиц в рабочей среде. Подобрана рабочая эмпирическая модель для аппроксимации кривых сигналов ОДМР. К преимуществам данного метода измерений можно отнести простоту изготовления ОДМР и их чувствительность к частицам диаметром 10 нм, а также небольшое (как правило, менее 10 мин) время измерений. Недостатками метода являются большая погрешность измерений и высокие требования к квалификации оператора.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокоточных измерительных технологий в области фотоники (skr.vniiofi.ru), созданного на базе ФГУП «ВНИИОФИ» и поддержанного Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения № 14.595.21.0003 от 28.08.2017 г. (уникальный идентификатор RFMEFI59517X0003).

Литература

1. **Foreman M. R., Swaim J.D., Vollmer F.** Whispering gallery mode sensors // *Advances in Opt. Photonics*. 2015. V. 7. No. 2. P.168–240.
2. **Vollmer F., Yang L.** Label-free detection with high-Q microcavities: a review of biosensing mechanisms for integrated devices // *Nanophotonics*. 2012. No. 1. P. 267–291.
3. **Righini G. C., Soria S.** Biosensing by WGM Microspherical Resonators // *Sensors*. 2016. V. 905. No. 16. P. 25.
4. **Savchenkov A. A., Matsko A. B., Ilchenko V. S., Maleki L.** Optical resonators with ten million finesse // *Opt. Express*. 2007. V. 15. P. 6768–6773.
5. **White I. M., Fan X.** On the performance quantification of resonant refractive index sensors // *Opt. Express*. 2008. V. 16. No. 2. P. 1020–1028.

6. **Corbellini S., Ramella C., Yu L., Pirola M., Fernicola V.** Whispering Gallery Mode Thermometry // *Sensors*. 2016. V. 16. No. 1814. P. 13.
7. **Ma Q., Huang L., Guo Z., Rossmann T.** Spectral shift response of optical whispering-gallery modes due to water vapor adsorption and desorption // *Meas. Sci. Technol.* 2010. V. 21. P. 7.
8. **Erdem M. E.** A Novel Liquid Level Sensor Design Using Laser Optics Technology: PhD dissertation, Istanbul Technical University, 2011. P. 138.
9. **Qian K., Tang J., Guo H., e. a.** Under-Coupling Whispering Gallery Mode Resonator Applied to Resonant Micro-Optic Gyroscope // *Sensors*. 2017. V. 17. No. 100. P. 9.
10. **Chen Y.-J., Xiang W., Klucken J., Vollmer F.** Tracking micro-optical resonances for identifying and sensing novel procaspase-3 protein marker released from cell cultures in response to toxins // *Nanotechnology*. 2016. No. 27. P. 7.
11. **Anderson M. E., O'Brien E. C., Grayek E. N., Hermansen J. K., Hunt H. K.** The Detection of *Helicobacter hepaticus* Using Whispering-Gallery Mode Microcavity Optical Sensors // *Biosensors*. 2015. No. 5. P. 562–576.
12. **Vollmer F., Teraoka I., Arnold S.** Perturbation approach to resonance shifts of whispering-gallery modes in a dielectric microsphere as a probe of a surrounding medium // *J. Opt. Soc. Am.* 2003. No. 20. P. 1937–1946.
13. **Zhu J., Ozdemir S.K., Xiao Y.-F. e. a.** On-chip single nanoparticle detection and sizing by mode splitting in an ultrahigh-Q microresonator // *Nat. Photonics*. 2009. V. 4. P. 46–49.
14. **Hu Y., Shao L., Arnold S., Liu Y.-C. e. a.** Mode broadening induced by nanoparticles in an optical whispering-gallery microcavity // *Phys. Rev.* 2014. No. A 90. P. 10.
15. **Samolenko A. A., Levin G. G., Lyaskovskii V. L., Min'kov K. N., Ivanov A. D., Bilenko I. A.** Application of Whispering-Gallery-Mode Optical Microcavities for Detection of Silver Nanoparticles in an Aqueous Medium // *Opt. and Spectroscopy*. 2017. V. 122. No. 6. P. 1002–1004.

16. **Leopold N., Lendl B.** A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. No. 24. P.

17. **Mazzei A., Gotzinger S., Menezes L.S. e. a.** Controlled coupling of counterpropagating whispering-gallery modes by a single Rayleigh scatterer: a classical problem in a quantum optical light // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 5. 5723–5727.

18. **Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S. e. a.** Rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra // Electronic Supplementary Material (ESI) for Analyst. 2014. P. 24.

19. **Эрдеи-Груз Т.** Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.

Дата принятия: 14.02.2018.

Подписи к рисункам

Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

КИ – кольцевой интерферометр; *ФД1*, *ФД2* – фотодетекторы; *Д1*, *Д2* – делители пучка; *Л* – линза; *П* – призма; *ОДМР* – оптический диэлектрический микрорезонатор; *ИФ* – изолятор Фарадея; *ДЛ* – диодный лазер

Рис. 2. Уширение резонансного пика $\Delta\nu$ во время осаждения наночастиц (*а*) и отклонение экспериментальных кривых деградации добротности от функции аппроксимации (*б*)

Рис. 3. Градуировочные характеристики оптического диэлектрического микрорезонатора для наночастиц диаметром 10 (*1*) и 100 нм (*2*)